

Ионный перенос в органических и неорганических мембранах: Российская конференция с международным участием. Краснодар, Россия, 17 – 20 мая 2005г. – С. 74 – 76; 7. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1979. – 349 с.

Поступила в редколлегию 08.04.2008

УДК 541.138.2

Н.В. НАСТАПОВА, канд. хим. наук, **В.В. ЯНИЛКИН**, докт. хим. наук,
А.С. СТЕПАНОВ, **В.А. МАМЕДОВ**, докт. хим. наук,
А.А. КАЛИНИН, канд. хим. наук, ИОФХ КазНЦ РАН, Казань, Россия

СВЯЗЫВАНИЕ КАТИОНОВ ТРИОКСАДИХИНОКСАЛИНА- ДИИНДОЛИЗИНОЦИКЛОПЕНТАДЕКАФАНОМ И ЕГО АЦИКЛИЧЕСКИМ АНАЛОГОМ

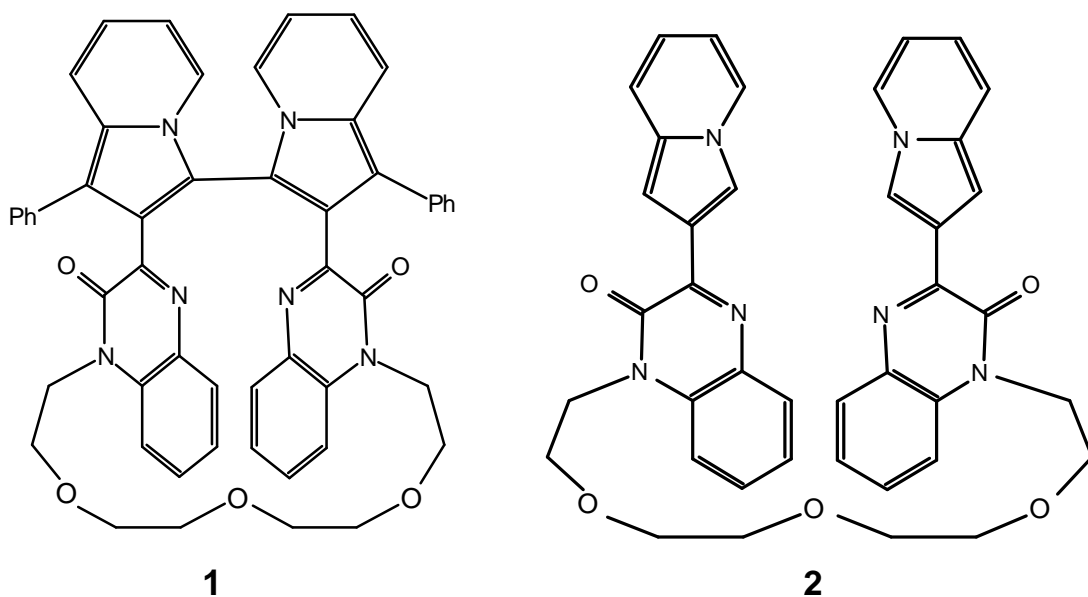
Методом циклической вольтамперометрии исследовано связывание ионов Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ag^+ , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} (I группа), H^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} (II группа), Ca^{2+} , Pb^{2+} (III группа) 2¹,3¹-дифенил-1²,4²-диоксо-7,10,13-триокса-1,4(3,1)-дихиноксалина-2(2,3),3(3,2)-дииндолизинациклопентадекафаном (**1**) и его ациклическим аналогом (**2**) в среде MeCN/0.1 M Bu₄NBF₄. Сделан вывод, что ионы I группы не связываются этими соединениями, для ионов II группы наблюдается обратимое редокс-переключаемое связывание карбамоильными группами хиноксалиновых фрагментов, а ионы III группы связываются 3,6,9-триоксиундекановым фрагментом не только исходными соединениями и катион-радикалами **1**, **2**, но и дикатионом **1**. Такое связывание ионов Ca^{2+} , Pb^{2+} приводит к стабилизации дикатиона **1**.

The binding of cations Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ag^+ , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} (group I), H^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} (group II), Ca^{2+} , Pb^{2+} (group III) by 2¹,3¹-diphenyl-1²,4²-dioxo-7,10,13-trioxa-1,4 (3,1) -diquinoxalina-2 (2,3), 3 (3,2) -biindolizina-cyclopentadecaphane (**1**) and by its acyclic analogue (**2**) was studied by the method of cyclic voltammetry in MeCN/0.1 M Bu₄NBF₄. The investigation reveals that the compounds **1**, **2** do not bind the ions of the first group. For the ions of the group II reversible redox-switched linkage by carbamoyl groups of quinoxalines fragments is observed. The ions of the group III can be bonded not only by initial compound **1**, **2**, but also by radical cations and dication **1**. Such a binding of ions Ca^{2+} , Pb^{2+} results in stabilization of dication **1**.

Редокс-переключаемое (электропереключаемое) молекулярное связывание молекулами рецепторов (хозяев) субстратов (гостей) представляет интерес с точки зрения создания систем молекулярного распознавания, селективных сенсоров и экстрагентов, молекулярных устройств и машин и т.д. [1 – 8].

Описаны дву- и мультикомпонентные редокс-переключаемые системы, в которых наблюдается различное сочетание свойств рецептора, хозяина, субстрата и гостя. Редокс-переключение и одновременно детектирование этого переключения зачастую достаточно просто осуществляется методами вольтамперометрии.

Ранее [9] нами синтезировано новое макроциклическое бииндолизинхиноксалиновое соединение **1** с электронодонорными функциональными группами, потенциально способными к связыванию катионов. В данном сообщении представлены результаты исследования связывания гетероциклопентадекафаном **1** и его ациклическим аналогом **2** одно- (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ag^+) и дву- (Ca^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) и трех- (Fe^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+}) зарядных ионов в среде $\text{MeCN}/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NBF}_4$. Процесс связывания контролировали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) по двум пикам окисления индолизиновых фрагментов макроцикла **1** ($E_{\text{p,ox}}^1 = 0.36 \text{ В}$, $E_{\text{p,ox}}^2 = 0.56 \text{ В}$ отн. $\text{Ag}/0.01 \text{ M AgNO}_3$), первый из которых обратим ($E_{\text{p,red}}^1 = 0.30 \text{ В}$), а второй необратим [9], и необратимому [10] пику окисления бисиндолизина **2** ($E_{\text{p,ox}} = 0.29 \text{ В}$).



Прежде всего необходимо оговориться, что попытка использования Fe^{3+} была неудачной, оказалось ионы Fe^{3+} окисляют макроцикл. Остальные исследованные ионы по влиянию на первые две ступени окисления макроцикла **1** на стеклоуглеродном электроде в среде $\text{MeCN}/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NBF}_4$ можно разделить на три группы. Одну группу составляют однозарядные ионы металлов Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ag^+ и двухзарядные ионы Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} . Введение этих ио-

нов в раствор совершенно не влияет на потенциалы двух пиков окисления и ре-восстановления макроцикла **1**. Никак не проявляют себя эти ионы и в растворе ациклического бисиндолизина **2**. По-видимому, ионы этой группы в данной среде и при данных конкретных условиях (температура, концентрация) в заметной степени не связываются соединениями **1**, **2**, их катион-радикалами и дикатионом **1**.

В другую группу, которая оказывает существенное влияние на электрохимическое поведение макроцикла **1**, причем практически одинаковым образом для всех ионов, входят одно- (H^+), дву- (Mg^{2+}) и трех- (Al^{3+} , Ga^{3+}) заряженные ионы. Типичные для этой группы ионов ЦВА-кривые представлены на рис. 1.

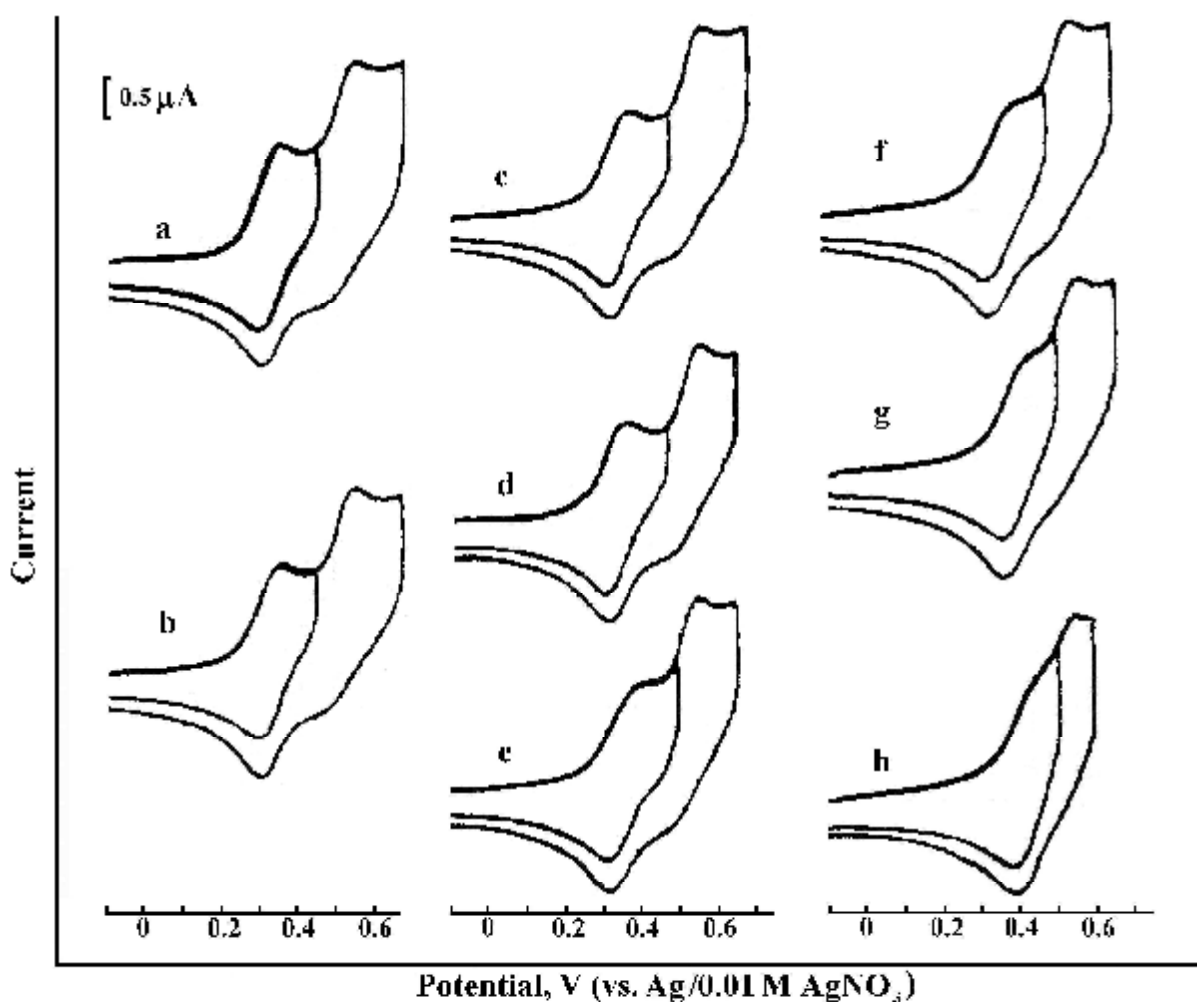


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы макроцикла **1** ($C = 1 \cdot 10^{-4}$ M) на стеклоуглеродном электроде в среде $\text{MeCN}/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NBF}_4$ в отсутствие (a) и в присутствии ионов Al^{3+} различной концентрации (моль·л $^{-1}$): $5 \cdot 10^{-5}$ (b), $1 \cdot 10^{-4}$ (c), $2 \cdot 10^{-4}$ (d), $4 \cdot 10^{-4}$ (e), $1 \cdot 10^{-3}$ (f), $2 \cdot 10^{-3}$ (g), $5 \cdot 10^{-3}$ (h). $\nu = 100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

При малых концентрациях ионов ($5 \cdot 10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-4}$ М) пики окисления и ре-восстановления индолизиновых единиц макроцикла проявляются при тех же потенциалах, что и в отсутствие ионов. Но при увеличении концентрации ионов потенциал первого пика окисления гетероциклофана до катион-радикала и пика обратного восстановления катион-радикала сдвигаются в сторону положительных значений. В то же время форма и параметры второго необратимого пика окисления макроцикла не зависят от концентрации ионов и по всем параметрам этот пик окисления катион-радикала до дикатиона полностью соответствует свободному макроциклу **1**. Сильное влияние ионы металлов этой группы оказывают и на свойства растворов соединения **2**. С увеличением концентрации катионов снижается высота пика, меняется форма вольтамперограммы от пика до пологой волны с потенциалом предельного тока более положительным, чем потенциал пика отдельно взятого соединения **2**. Очевидно, что ионы второй группы обратимо связываются соединениями **1** и **2**. После одноэлектронного окисления комплексы быстро разрушаются. В случае соединения **1** по второй ступени окисляется свободный катион-радикал до дикатиона, исходный комплекс снова также быстро образуется после обратного одноэлектронного восстановления катион-радикала. Совокупность этих процессов обеспечивает сдвиг потенциала первого пика окисления и ре-восстановления в сторону положительных значений и постоянство потенциала второго пика окисления с увеличением концентрации катионов. Таким образом, наблюдается обратимое редокс-переключаемое связывание этой группы ионов соединением **1**.

Третья группа ионов менее многочисленна и включает в себя только двузарядные ионы Ca^{2+} и Pb^{2+} . Эта группа ионов также влияет на анодное поведение макроцикла **1**, но иным образом. При введении этих ионов потенциалы пиков окисления и ре-восстановления сохраняются, однако при определенной концентрации иона металла второй необратимый пик окисления макроцикла становится обратимым (рис.2). Ионы Ca^{2+} делают вторую ступень окисления обратимой уже при концентрациях, в два раза меньших концентрации макроцикла, а ионы Pb^{2+} только при пятикратном количестве. Превращение необратимого пика в обратимый в присутствии ионов Ca^{2+} и Pb^{2+} означает стабилизацию дикатионов макроцикла **1** этими ионами. Такая необычная стабилизация органического дикатиона неорганическими дикатионами возможна только в случае связывания ионов металлов не только исходным соединением и его катион-радикалом, но и дикатионом макроцикла.

Влияние этих ионов на контролируемые свойства соединения **2** практически такое же, что и ионов второй группы.

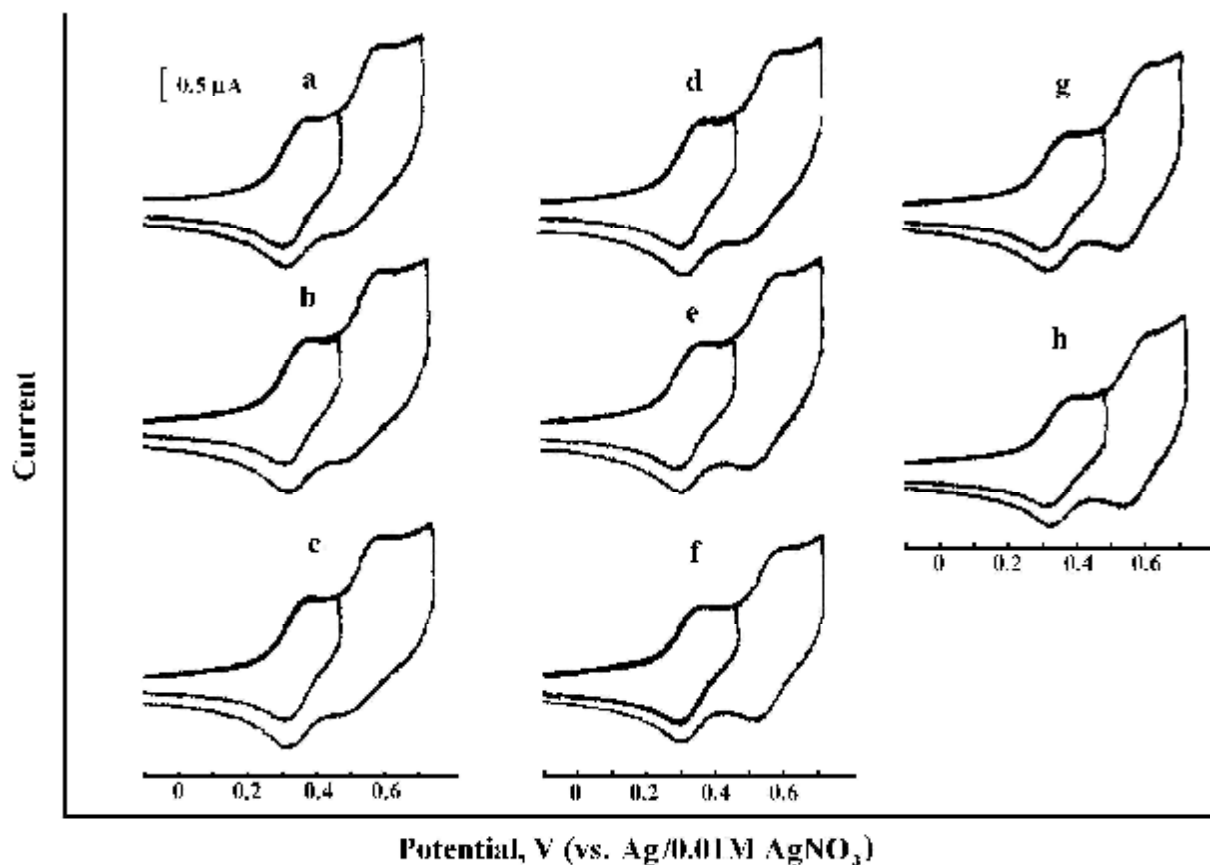


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы макроцикла **1** ($C = 1 \cdot 10^{-4}$ M) на стеклоуглеродном электроде в среде MeCN/0.1 M Bu₄NBF₄ в отсутствие (a) и в присутствии ионов Pb²⁺ различной концентрации (моль·л⁻¹): $5 \cdot 10^{-5}$ (b), $1 \cdot 10^{-4}$ (c), $2 \cdot 10^{-4}$ (d), $4 \cdot 10^{-4}$ (e), $1 \cdot 10^{-3}$ (f), $2 \cdot 10^{-3}$ (g), $5 \cdot 10^{-3}$ (h). $\nu = 100$ мВ·с⁻¹.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 07-03-00391).

Список литературы: 1. *Lehn J.M.* Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives. VCH. Weinheim, 1995. – 281 p. 2. *Kaifer A.E., Gomez-Kaifer M.* Supramolecular Electrochemistry. Wiley-VCH, 1999. – 256 p. 3. *Boulas P.L., Gomez-Kaifer M., Echegoyen L.* Angew. Chem., Int. Ed, 1998. – V. 37. – P. 216. 4. *Niemz A., Rotello V.M.* Acc. Chem. Res, 1999. – V. 32. – P. 44. 5. *Kaifer A.E.* Acc. Chem. Res, 1999. – V. 32. – P. 62. 6. *Beer P.D., Gale P.A., Chen G.Z.* J. Chem. Soc., Dalton Trans, 1999. – P. 1897. 7. *Balzani V., Credi A., Raymo F.M., Stoddart F.S.* Angew. Chem., Int. Ed, 2000. – V. 39. – P. 3348. 8. *Ticker J.H.R., Collinson S.R.* Chem. Soc. Rev, 2002 – V. 31. – P. 147. 9. *Мамедов В.А., Калинин А.А., Янилкин В.В. и др.* Изв. АН. Сер. хим, 2007. – №1 0. – С. 1991. 10. *Янилкин В.В., Мамедов В.А., Настапова Н.В. и др.* Электрохимия, 2007. – Т. 43, № 10. – С. 1187.

Поступила в редколлегию 07.04.08